

DOCKET NO.: 257558US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Gunther PABST, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/02507

INTERNATIONAL FILING DATE: March 12, 2003

FOR: METHOD FOR AUTOMATED SURFACE MONITORING AND SURFACE CORRECTION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 11 293.2	14 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/02507. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 LUDWIGSHAFEN
Germany

Date of mailing (day/month/year) 09 April 2003 (09.04.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0000053349	
International application No. PCT/EP03/02507	International filing date (day/month/year) 12 March 2003 (12.03.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 14 March 2002 (14.03.02)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

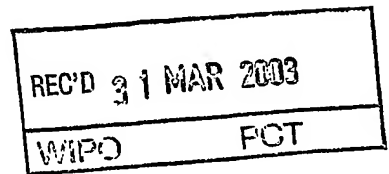
1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
14 Marc 2002 (14.03.02)	102 11 293	DE	31 Marc 2003 (31.03.03)

✓

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.75	Authorized officer Mathieu BLANC (Fax 338 89 75) Telephone No. (41-22) 338 9986
--	---

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 11 293.2

Anmeldetag: 14. März 2002

Anmelder/Inhaber: BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur automatisierten Oberflächenkontrolle
und Oberflächenkorrektur

IPC: G 06 K, G 01 B, G 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. November 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmaier

Patentansprüche

1. Automatisiertes Verfahren zur Klassifizierung von flächig
5 ausgestalteten Materialien, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Vorbereiten eines Materials,

10 (b) opto-elektronische Erfassung der Oberfläche des
Materials,

(c) Bestimmen der Anzahl der Fehler,

15 (d) Bestimmen der Volumen der Fehler,

und anschließendes Klassifizieren der flächig ausgestalteten
Materialien nach Zahl und Volumen der Fehler.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es
20 sich bei dem flächig ausgestalteten Material um Leder han-
delt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
25 dass man in Schritt (b) eine oder mehrere Kameras verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
man eine oder mehrere Sensoreinheiten auf eine bewegliche
30 Einheit montiert und Computer gesteuert über die vorbereitete
Oberfläche bewegt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
man kleine Überstände des Materials sofort mit einer Fräse,
die ebenfalls auf der beweglichen Einheit montiert sein kann,
35 selektiv abfräst.

6. Verfahren zur Klassifizierung und Aufwertung von flächig aus-
gestalteten Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man
nach den Schritten (a) bis (d) nach einem der Ansprüche 1 bis
40 5 in einem weiteren Schritt

(e) als Kavitäten ausgestaltete Fehler unter Verwendung von
einem oder mehreren Bindemitteln retuschiert.

2

7. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem flächig ausgestalteten Material um Leder handelt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das oder die Bindemittel wählt aus physikalisch, thermisch oder durch aktinische Strahlung härtbaren Bindemitteln.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man strahlungshärtbare Bindemittel wählt aus acrylatgruppenhaltigen, vinylgruppenhaltigen, urethangruppenhaltigen und epoxidgruppenhaltigen Monomeren, Prepolymeren und Polymeren und deren Mischungen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man im Schritt (e) das oder die Bindemittel selektiv in die in Schritt (b) bis (d) bestimmten Kavitäten einfüllt und anschließend aushärtet.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man im Schritt (e) jeweils 95 bis 105 Vol.-% Bindemittel, bezogen auf das Volumen der Kavitäten im Leder und jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt des ausgehärteten Bindemittels, in die in den Schritten (b) bis (d) bestimmten und berechneten Kavitäten einfüllt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das oder die Bindemittel großflächig auf dem Leder aufträgt, anschließend selektiv an der Stelle der Rohhautfehler und/oder der oberflächlichen Fabrikationsfehler aushärtet und schließlich das nicht ausgehärtete Bindemittel entfernt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Bindemittel einen oder mehrere Zusätze beifügt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man von Leder mit groben Oberflächenfehlern ausgeht und dass man im Schritt (e) dem Bindemittel Verdickungsmittel zusetzt und das Leder mit verringerter Auflösung stucchiert.
15. Flächig ausgestaltete Materialien, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 6.

16. Leder mit natürlichem Narben, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 14.

5 17. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend eine oder mehrere Sensoreinheiten, eine oder mehrere bewegliche Einheiten, auf dem die Sensoreinheit bzw. Sensoreinheiten montiert sind, optional eine oder mehrere Lichtquellen, wobei die Sensoreinheit bzw. Sensoreinheiten, die bewegliche Einheit bzw. beweglichen Einheiten sowie die optional vorhandenen Lichtquelle oder Lichtquellen mit einem Computer verbunden sind, der die Bestandteile der Vorrichtung steuert.

15 18. Vorrichtung nach Anspruch 17, enthaltend weiterhin einen Düsenkopf, der auf derselben oder einer weiteren beweglichen Einheit montiert ist, wobei die weitere bewegliche Einheit mit dem Computer und der Düsenkopf mit dem Computer und einem Vorrat an Bindemittel verbunden ist, wobei der Computer den Düsenkopf sowie die optional vorhandene weitere bewegliche Einheit steuert.

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur automatisierten Oberflächenkontrolle und Oberflächenkorrektur

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein automatisiertes Verfahren zur Klassifizierung von flächig ausgestalteten Materialien, umfassend die folgenden Schritte:

10

- (a) Vorbereiten eines Materials,
- (b) opto-elektronische Erfassung der Oberfläche des Materials,

15 (c) Bestimmen der Anzahl der Fehler,

- (d) Berechnen der Volumen der Fehler,

und anschließendes Klassifizieren der flächig ausgestalteten
20 Materialien nach Zahl und Volumen der Fehler.

Einheitliche Oberflächen von flächig ausgestalteten Materialien und Werkstoffen sind wirtschaftlich von hohem Interesse. Dabei kann es sich beispielsweise um Laminatoberflächen oder um Marmor
25 handeln. Schon kleine Fehler können den Wert des Materials entscheidend mindern. Daher verursacht die Qualitätskontrolle, die insbesondere bei der Begutachtung hochwertiger Materialien mit großer Sorgfalt manuell werden muss, erhebliche Kosten.

30 Insbesondere ist möglichst einheitliches und mechanisch gut strapazierbares Leder heute von großer wirtschaftlicher Bedeutung, da sich mit ihnen unter möglichst geringen Verlusten arbeiten lässt. Wirtschaftlich besonders wertvoll ist ein Leder mit möglichst naturbelassener Oberfläche, dem Fachmann auch als natürliches Nar-
35 benbild bekannt. Jede Gerberei ist bestrebt, einen möglichst hohen Anteil an hochwertigen Ledern zu erzeugen. Daher durchlaufen Leder und das Ausgangsmaterial, also die Tierhäute, stets zahlreiche Kontrollen. Nach der eigentlichen Gerbung wird das Leder entwässert und manuell geprüft, d.h. der Gerber schlägt jede ein-
40 zeln Haut auf, betrachtet sie, erkennt und markiert Fehler, insbesondere Rohhautschäden, und teilt sie dann in 5 verschiedene Qualitätsstufen ein. Diese manuelle Kontrolle wird nach anderen Schritten in der Lederherstellung wiederholt, zum Beispiel mit den Rohhäuten, nach der Nachgerbung und nach der Zurichtung, und
45 die Kontrolle ist sehr aufwändig.

Gerbereien erleiden beträchtliche wirtschaftliche Einbußen durch Oberflächenfehler wie Rohhautschäden der Häute und durch oberflächliche Fabrikationsfehler. Unter Rohhautschäden versteht man solche minderwertigen Stellen des Leders, die das betreffende Tier beispielsweise durch Stacheldrahttrisse, Striegelrisse, Dornenrisse, Treibstachel- oder Mistgabelstiche, Scheuerstellen, Hornstoßverletzungen, Brandzeichen der Tiere, Miststellen und Engerlingsschäden durch beispielsweise Dasselfliegen zu Lebzeiten erlitten hat. Die Entstehung von Rohhautschäden lässt sich auch bei artgerechter Tierhaltung kaum vermeiden und führt dazu, dass größere Teile des Leders für hochwertige Anwendungen, beispielsweise für Automobilsitze oder Qualitätsschuhe, nicht mehr in Frage kommen. Besonders tief gehende Rohhautschäden wie beispielsweise tiefe Risse verhindern die Verwertung des entsprechenden Leders für die Herstellung großflächiger, einheitlicher Lederfolgefabrikate, wie z.B. für Möbel oder Automobilledersitze. Dies führt zu einer erheblichen Wertminderung des Leders.

- Zu oberflächlichen Fabrikationsfehlern gehören beispielsweise
- 20 Abzugsschäden. Weitere oberflächliche Fabrikationsfehler, die zu Beeinträchtigungen führen, sind beispielsweise Farbunterschiede, herbeigeführt z.B. durch Krankheiten, Konservierungsschäden beispielsweise durch Käferfraß, weiterhin Brühschäden.
- 25 Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Verluste, die Gerbereien durch Rohhautschäden und/oder oberflächliche Fabrikationsfehler entstehen, zu minimieren. Dabei teilen sich die Verbesserungsvorschläge in solche Verfahren ein, die sich mit der Detektion von Rohhautschäden und/oder oberflächlichen Fabrikationsfehlern beschäftigen, und in solche, die sich um die Korrektur bemühen. Die bisher bekannten Verfahren sind jedoch mit Nachteilen behaftet. Es hat ebenfalls nicht an Versuchen gefehlt, die Erkennung der Rohhautschäden und/oder oberflächliche Fabrikationsfehler maschinell durchzuführen.
- 30
- 35 Aus DE 42 16 469 ist eine Einrichtung zum Klassifizieren von Häuten bekannt, bei dem Fehler durch eine Infrarotlichtkamera qualitativ bestimmt und quantitativ ausgewertet werden. Das Verfahren wird nach der ersten Chromgerbung durchgeführt. Qualitativ schlechtere Häute werden manuell aussortiert und keiner weiteren Verarbeitung zugeführt. Die Verluste an Material sind also gegenüber den herkömmlichen Verfahren nicht gemindert.
- 40

Aus DE 42 30 068 ist ein Verfahren zur berührungslosen Überprüfung der Oberflächenrauigkeit von Materialien, speziell von Leder oder Kunstleder bekannt. Aus den mit Hilfe einer optischen Reflektionsmessvorrichtung gemessenen Werten wird mit Hilfe einer

45

Fourier-Transformation ein Ortsfrequenzspektrum zugeordnet, anschließend werden dann die durch die Rauigkeit, d.h. durch Löcher und andere Unregelmäßigkeiten der Oberfläche bedingten charakteristischen Spektralanteile im Ortsfrequenzspektrum analysiert und mit den vorgegebenen Sollwerten verglichen. Das Verfahren dient lediglich der Beurteilung von Leder, weitergehende Verwendungsmöglichkeiten werden nicht offenbart. Auch muss die Beurteilung wiederum manuell durchgeführt werden.

- 10 Aus DE 42 31 222 C1 ist ein Verfahren zum Symbolisieren und Markieren von Fehlerstellen in Naturleder bekannt. Unterschiedliche Qualitätszonen werden zunächst manuell markiert, beispielsweise durch Markieren mit einem Fluoreszenzmarker oder durch Umlegen mit einer Kordel. In unterschiedlichen Qualitätszonen werden
- 15 jeweils Kugeln untergebracht und die Zahl und Größe der Kugeln anschließend durch eine Kamera ermittelt. Dieses Verfahren soll sich als Vorbereitung für ein anschließendes automatisches Nesten eignen - darunter versteht man automatisches rechnergestütztes Legen der Stanzmusterteile, anhand der dann eine Maschine die
- 20 Stanzmuster ausschneidet - erfordert jedoch viel teure manuelle Arbeit.

- Aus DE 197 37 703 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erkennung, Quantifizierung und Qualifizierung von Fehlern und
- 25 Fehlstellen bei Tierhäuten bekannt. Das Verfahren beruht darauf, dass die ausgebreiteten Häute mit Licht von mehreren Farben ausgeleuchtet und dann photometrisch ausgewertet werden. Die Fehler werden anschließend in Listen aufgenommen und die Leder auf verschiedene Stapel verteilt. Leder höherer Qualität wird dann
- 30 beispielsweise an die Schuhindustrie geschickt, während für Leder niederer Qualität eine Verwendung in der Möbelindustrie vorgeschlagen wird. Eine Abhilfe, wie Abfälle bei der Lederherstellung und Verwertung verringert oder vermieden werden könnten, wird nicht vorgeschlagen.

- 35 Aus WO 97/29368 ist ein visuelles Inspektionssystem für Häute bekannt, bestehend aus einem dreidimensionalen Scannen der gespannten Hautoberfläche mit einer Lichtquelle und anschließendes Übersetzen in einen Algorithmus. Das offenbarte Verfahren eignet
- 40 sich zum Kartographieren und Analysieren von Häuten insbesondere im Hinblick auf versteckte Fehler. Das offenbarte Verfahren schlägt nicht vor, wie Abfälle bei der Lederherstellung und Verwertung verringert oder vermieden werden können.

- 45 Aus EP 1 107 377 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Ermitteln der Qualität der Oberflächenstruktur von Häuten bekannt, das auf der Ermittlung der Rautiefe mittels optischer Verfahren

beruht. Die Schrift schlägt lediglich eine Bestandsaufnahme der Defekte und Rohhautschäden vor, gibt aber keine Hinweise darauf, wie Abfälle bei der Lederherstellung verringert oder vermieden werden könnten.

5

Den aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren zur Beseitigung von Rohhautschäden ist gemein, dass sie erhebliche Materialverluste oder eine Qualitätsminderung des Materials in Kauf nehmen und auf viel manuelle Arbeit angewiesen sind.

10

Es besteht die Möglichkeit, die Häute nach dem Gerben zu sichten und gute Stellen herauszustanzen, um sie hochwertigen Anwendungen zuzuführen. Jedoch ist man entweder gezwungen, die übrige Haut zu entsorgen oder sie für Anwendungen mit geringeren Qualitäts-

15 anforderungen einzusetzen, was große materielle und finanzielle Verluste bedeutet.

Schon lange ist es üblich, solchen Ledern, die viele oder große Rohhautschäden und/oder oberflächliche Fabrikationsfehler auf-

20 weisen - und das sind in der Praxis mehr als 80% der Leder - den sogenannten Narben abzuschleifen, um auf diese Weise eine egale, das heißt gleichmäßige Zurichtung zu ermöglichen. Das bedeutet für Gerbereien aber große finanzielle Verluste, weil dieses Verfahren einerseits mit erheblichem Aufwand an Personal, Chemika-

25 lien und Maschinen verbunden ist, andererseits geht mit dem abgeschliffenen Narben ein wertbestimmender Teil des Leders verloren, was einen geringeren zu erzielenden Preis für den Gerber bedeutet. Letztlich nimmt der Wert des Leders ab, das Verfahren bedeutet also eine Wertminderung des Leders.

30

Es sind ebenfalls Verfahren bekannt, nach dem Abschleifen des natürlichen Narben einen sogenannten künstlichen Narben aufzubringen, beispielsweise durch Auftragen und Aushärten lassen einer Polymerdispersion und Prägen mit einem künstlichem Narben-

35 negativ. Dadurch wird ein sogenannter künstlicher Narben erzeugt, der aber allgemein als weniger wertvoll gilt.

Eine weitere gängige Technik ist das Stuccieren, d.h. das großflächige Auftragen z. B. einer wässrigen Polymerdispersion, speziell einer Polymerlösung auf den nur wenig oder gar nicht abgeschliffenen Narben. Das bedeutet im Allgemeinen einen erheblichem manuellen Aufwand. Außerdem wird die Qualität des Leders meist stark abgesenkt, denn es wird beispielsweise die Elastizität des Leders gemindert. Außerdem beobachtet man beim Aushärten der

45 Polymerdispersionen meist einen gewissen Schwund, so dass die

Rohhautschäden und und/oder oberflächliche Fabrikationsfehler letztlich nicht perfekt ausgeglichen sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher allgemein, ein
5 Verfahren zur Klassifizierung von flächig ausgestalteten Materialien bereitzustellen, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war speziell, ein Verfahren
10 zur Klassifizierung und Aufwertung von flächig ausgestalteten Materialien bereit zustellen, durch das Abfälle, insbesondere bei der Lederherstellung, verringert und hochwertige Materialien hergestellt werden können. Insbesondere bestand die Aufgabe darin,
ein Verfahren bereit zu stellen, durch das hochwertige Leder aus
15 Häuten mit Oberflächenfehlern wie beispielsweise Rohhautfehlern und/oder oberflächlichen Fabrikationsfehlern hergestellt werden können. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es weiterhin, eine Vorrichtung bereit zu stellen, durch die Oberflächenfehler von Leder beseitigt und damit die Qualität des Leders aufgewertet
20 werden kann.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das erfindungsgemäße automatisierte Verfahren umfasst mehrere
25 Schritte.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht von beliebigen flächig ausgestalteten Materialien aus. Beispielhaft sei Marmor genannt, weiterhin Lamine für beispielsweise Fußbodenanwendungen. Die flächig
30 chig ausgestalteten Materialien werden arretiert.

Dieser Schritt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Vorbereitung eines Materials bezeichnet (a).

35 Das erfindungsgemäße Verfahren geht vorzugsweise von vorgegerbten, gegerbten oder bereits ausgegerbten Häuten aus, die im Folgenden unter dem Oberbegriff Leder zusammengefasst sind. Das Leder wird üblicherweise nach bekannten Methoden abgewelkt und entwässert, so dass der Wassergehalt des Leders 70 Gew.-% oder
40 weniger, bevorzugt 40 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Falzgewicht, beträgt. Nach dem Entwässern wird das Leder ausgebreitet und geebnet, was durch an sich ebenfalls bekannte Methoden erfolgen kann. Dabei kann das Ausbreiten des Leders durch Einspannen in eine Zugeinrichtung erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Ebneten mit
45 einem Vakuumtisch, wie er beispielsweise in DE-A 198 22 224 beschrieben ist.

6

Die oben aufgeführten Schritte werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Vorbereitung des Leders bezeichnet (a).

Im Schritt (b) führt man eine opto-elektronische Erfassung der Oberfläche des Materials durch. Die opto-elektronische Erfassung der Oberfläche umfasst eine dreidimensionale Ablichtung, die durch an sich bekannte Methoden, beispielsweise mit Hilfe einer oder mehrerer Sensoreinheiten, insbesondere Kameras, durchgeführt werden kann. Vorzugsweise verwendet man nur eine Sensoreinheit, insbesondere genau eine Kamera, z.B. eine CCD-Kamera.

Vorzugsweise montiert man die Sensoreinheiten, insbesondere die eine Sensoreinheit auf eine bewegliche Einheit, insbesondere einen Schlitten und bewegt sie Computer-gesteuert über das vorbe-reitete Material, insbesondere über das vorbereitete Leder.

Die Fehlererkennung durch eine oder mehrere Sensoreinheiten kann man unterstützen durch Belichten mit einer oder mehreren Licht-quellen oder Strahlungsquellen, die aus dem Stand der Technik, beispielsweise DE 39 28 095, DE 197 37 703, WO 97/2936, DE 42 16 469, DE 198 24 304 und DE 42 30 068 prinzipiell bekannt sind.

Anschließend berechnet man, beispielsweise mit Hilfe des bekannten Triangulationsprinzips, ein topografisches Profil der vermes-senen Oberfläche des Materials, insbesondere der Lederoberfläche. Man erhält ein Höhen- und Tiefenabbild der Oberfläche mit Bergen und Tälern.

Das Triangulationsprinzip als solches und Rechenprogramme zu sei-ner Durchführung wie etwa das Programm OptoCAT für Windows NT sind bekannt. Beispielhaft sei auf E. Klaas, World Leather 2001, Heft 9, Seite 44 verwiesen.

Anschließend führt man eine automatisierte Fehlererkennung durch, welche die Ermittlung von Zahl, Position und Größe, insbesondere Tiefe und Volumen der Fehler umfasst. Dazu definiert das Computerprogramm zunächst eine Ausgleichsebene, die je nach Anspruch an das Material gelegt wird. Ausgleichsebenen legen Programme im Allgemeinen so, dass sie einem Durchschnittswert für die Oberfläche entsprechen.

Aus der Abweichung der Berge und Täler des Höhen- und Tiefenab-bilds von der Ausgleichsebene lassen sich Stellen berechnen, die über oder unter dem eingestellten Sollwert liegen.

Die Abweichungen von der Sollebene lassen sich, wie beispielsweise aus DE 42 30 068 bekannt, mit Hilfe bekannter Computerprogramme topographisch darstellen. Man beobachtet üblicherweise Berge und Täler, die zurückzuführen sind auf Kavitäten, hervorgerufen beispielsweise durch Risse oder Löcher, sowie Überstände.

Aus der Tiefen- und Flächeninformation der topographischen Darstellung bestimmt man im Schritt (c) die Anzahl der Fehler und im Schritt (d) die Größe, beispielsweise Radius, Tiefe und insbesondere Volumen der Oberflächenfehler. Diesen Schritt führen die gängigen Programme üblicherweise ohne weiteres aus. Die gängigen Programme speichern die Position der Oberflächenfehler üblicherweise.

- 15 Anhand der Zahl und der berechneten Fehler volumina werden die vorbereiteten Materialien erfindungsgemäß automatisch klassifiziert. Insbesondere erfolgt nach Zahl und Volumen sämtlicher Oberflächenfehler ein automatisches Klassifizieren des Leders. Dabei erfolgt die Klassifizierung der Materialien durch das Computerprogramm anhand der dem Fachmann bekannten Kriterien und berücksichtigt die gängigen Anforderungen an das Material. Das erfindungsgemäße Klassifizieren erfolgt üblicherweise innerhalb von kurzer Zeit, und das Ergebnis wird sofort gespeichert.
- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform werden kleine Überstände des Materials, insbesondere des Leders, hervorgerufen durch beispielsweise Narben, Warzen oder Geschwüre, sofort mit einer Fräse, die ebenfalls auf den Schlitten montiert sein kann, selektiv abgefräst. Das Abfräsen kann nach Schritt (b) oder auch im Anschluss an den unten beschriebenen Schritt (d) erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens schließt man an die Schritte (a) bis (d) und vorzugsweise an das automatische Klassifizieren einen weiteren Schritt an, nämlich

(e) Retuschieren der Fehler unter Verwendung von einem oder mehreren Bindemitteln.

- 40 In Schritt (e) werden die Fehler in Oberflächen, die sich als Kavitäten bemerkbar machen, beispielsweise als Löcher, Dellen oder Kratzer im Laminat oder im Marmor, durch selektives Zugeben eines Bindemittels oder einer Mischung von Bindemitteln retuschiert. Dazu setzt man an sich bekannte Bindemittel ein, beispielsweise physikalisch, thermisch oder durch aktinische Strahlung härtbare Bindemittel.

In Schritt (e) werden insbesondere diejenigen Oberflächenfehler des Leders, die zu Kavitäten, beispielsweise zu Löchern oder Rissen führen, durch selektives Zugeben eines Bindemittels oder einer Mischung von Bindemitteln retuschiert. Dazu setzt man an
5 sich bekannte Bindemittel ein, beispielsweise physikalisch, thermisch oder durch aktinische Strahlung härtbare Bindemittel.

Üblicherweise setzt man ein oder mehrere Bindemittel in Form einer Dispersion oder Emulsion ein, bevorzugt in Form einer wäss-
10 rigen Dispersion oder Emulsion, um dessen Härtung, d.h. die chemische Vernetzung des Bindemittels selbst, oder um die physikalische Trocknung der Bindemitteldispersion oder Emulsion zu bewirken.

15 Man kann strahlungshärtbare, thermisch härtbare oder durch Luftoxidation trocknende, sogenannte lufttrocknende Bindemittel, also chemisch vernetzende Bindemittel, oder physikalisch trocknende Bindemitteldispersionen oder -emulsionen einsetzen, bei denen die flüssige Phase verdampft, beispielsweise Wasser oder eine organi-
20 sches Lösemittel.

Die strahlungshärtbaren Bindemittel, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, können durch Strahlung hoher Energie, d.h. elektromagnetische Strahlung insbesondere von 220
25 bis 450 nm, oder Elektronenstrahlung härten. Geeignet sind dazu radikalisch und kationisch polymerisierbare Bindemittelkomponenten sowie deren Mischungen. Derartige Bindemittel sind als solche bekannt und beispielsweise beschrieben in Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and
30 Paints, SITA Technology, London 1991; UV and EB Curing Formulation for Printing Inks and Paints, SITA Technology, London 1991, und Vinyl Ethers - The innovative Challenge, Firmenschrift der BASF Aktiengesellschaft, 1997.

35 Beispielhaft seien Bindemittel auf Basis einer oder mehrerer der folgenden Grundsubstanzen genannt: Butadien, 2-Ethylhexanoat, n-Hexylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Vinylidenchlorid, iso-Butylacrylat, Vinylpropionat, Methylacrylat, Laurylacrylat, n-Butylmethacrylat, Vinylacetat, Ethylmethacrylat, Styrol, Acryl-
40 nitril, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid.

Als Beispiele für strahlungshärtbare Bindemittel seien acrylatgruppenhaltige, vinylgruppenhaltige, urethangruppenhaltige und
45 epoxidgruppenhaltige Monomere, Prepolymere und Polymere und deren Mischungen genannt.

Bei den acrylatgruppenhaltigen Bindemitteln handelt es sich insbesondere um Prepolymere auf Acrylat- oder Methacrylatbasis, wobei Prepolymere auf Acrylatbasis besonders bevorzugt sind.

- 5 Bevorzugte Acrylate und Methacrylate enthalten in der Regel 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül. Das mittlere Molekulargewicht M_n beträgt bevorzugt ≤ 15.000 g, besonders bevorzugt ≤ 5000 g und ganz besonders bevorzugt 180 bis 3000 g, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polystyrol als Standard und THF als Elutionsmittel.

- Als geeignete (Meth)Acrylatverbindungen seien beispielsweise (Meth)acrylsäureester und dabei bevorzugt Acrylsäureester von 15 mehrwertigen Alkoholen genannt, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen nur Ethergruppen oder keine weiteren funktionalen Gruppen enthalten. Beispiele für solche Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol sowie höhere Kondensationsprodukte wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 20 Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, außerdem 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte Phenole und Bisphenole wie beispielsweise ethoxyliertes Bisphenol A, Cyclohexan-dimethanol. Weiterhin sind dreiwertige Alkohole wie beispielsweise 25 Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,3-Butantriol oder Trimethylolethan geeignet. Schließlich sind auch höherwertige Alkohole wie beispielsweise Pentaerythrit, Ditrime-thylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten oder propoxy- 30 lierten Derivate genannt.

- Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, erhältlich. Als Katalysatoren können 35 saure Verbindungen, beispielsweise $SbCl_5$, oder auch basische Verbindungen, beispielsweise $NaOCH_3$, eingesetzt werden.

- Als Methacrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)acryl- 40 säureester von Polyesterolen handelt, die gesättigt oder ungesättigt sein können.

- Geeignete Polyesterole werden beispielsweise durch Veresterung von Di- und Polycarbonsäuren, bevorzugt Dicarbonsäuren, mit Poly- 45 olen hergestellt. Bevorzugt werden als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isomere der Phthalsäure sowie deren

10

Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate wie beispielsweise Anhydride oder Dimethylester oder Diethylester der oben genannten Säuren. Als Polyole sind Ethylenglykol, Propylenglykol sowie höhere Kondensationsprodukte wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, außerdem 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol sowie Polyalkylenglykole auf Basis von Ethylenglykol und Propylenglykol geeignet.

- 10 Ein gutes Verfahren zur Herstellung der oben genannten (Meth)Acrylatverbindungen wird beispielsweise in EP-A 0 279 303 beschrieben.

- Weiterhin kann es sich bei den (Meth)Acrylatverbindungen auch um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln. Epoxid(meth)acrylate sind beispielsweise durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Mono-, Di- oder Polyglycidylethern wie beispielsweise Bisphenol-A-diglycidylether mit (Meth)Acrylsäure erhältlich. Urethan(meth)acrylate sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Di- oder Polyisocyanaten.

Weiterhin kann es sich bei den (Meth)Acrylatverbindungen um Melamin(meth)acrylate und Silicon(meth)acrylate handeln.

- 25 Die (Meth)Acrylatverbindungen können auch ionisch, beispielsweise mit Säuregruppen oder Ammoniumgruppen, oder nichtionisch, beispielsweise mit Aminogruppen, modifiziert werden. Außerdem werden sie bevorzugt in Form wässriger Dispersionen oder Emulsionen eingesetzt, die als solche aus EP-A 0 704 469 und EP-A 0 012 339 bekannt sind.

- Weiterhin können die (Meth)Acrylatverbindungen zur Einstellung der Viskosität mit sogenannten Reaktivverdünnern gemischt werden. Als Reaktivverdünner eignen sich beispielsweise vinylgruppenhaltige Monomere, insbesondere N-Vinylverbindungen wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylformamid und

- Vinylether, beispielsweise Ethylvinylether, Propylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, sec.-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, Amylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, n-Dodecylvinylether, n-Octadecylvinylether und Cyclohexylvinylether, Ethylenmonoglykolvinylether und Ethylenmonoglykoldivinylether, Di-, Tri- und Tetraethylenglykolmono- und divinylether, Propylenglykoldivinylether, Polyethylenglykoldivinylether, Ethylenglykol-n-butylvinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Poly-

11

ethylenglykolmethylvinylether, 1,4-Butandiolmono- und divinylether, 1,6-Hexandiolmono- und divinylether, Cyclohexandimethanolmono- und divinylether, Trimethylolpropanmono- und divinylether, Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether und Polytetrahydrofurandivinylether;

5

Vinylester, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylstearat, Vinylaurat,

10

Vinylaromaten, beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, 2- und 4-n-Butylstyrol und 4-n-Decylstyrol;

sowie acrylathaltige Monomere, beispielsweise Phenoxyethylacrylat, tert.-Butylcyclohexylacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacylat.

15

Vinylgruppenhaltige Verbindungen können auch direkt als kationisch polymerisierbare Bindemittel eingesetzt werden.

20

Weiterhin geeignete strahlungshärtbare Bindemittel sind epoxygruppenhaltige Verbindungen, beispielsweise Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, epoxidiertes Polybutadien, epoxidiertes Sojabohnenöl, (3',4'-Epoxy-cyclohexylmethyl)-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat und Glycidylether, beispielsweise 1,4-Butandioldiglycidylether, 1,6-Hexandioldiglycidylether, Bisphenol-A-diglycidylether und Pentaerythritdiglycidylether, wobei ebenfalls kationisch polymerisierbare Monomere, beispielsweise ungesättigte Aldehyde und Ketone, Diene wie Butadien oder Isopren, Vinylaromaten wie Styrol, N-substituierte Vinylamine wie N-Vinylcarbazol und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran mitverwendet werden können.

25

30

Als urethangruppenhaltige Bindemittel sind Kondensationsprodukte von mindestens difunktionellen Isocyanaten zu nennen, die als Verknüpfungsstelle dienen, mit einer polymeren Verbindung, die an einem Kettenende mit einer isocyanatreaktiven Gruppe terminiert ist (im folgenden "Stabilisatorblock" genannt), und einem (Homo- oder Co-)Polymer eines stickstoffhaltigen Monomers, das jeweils über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen und sich an die zu dispergierenden Feststoffteilchen anlagern (im folgenden "Ankergruppenblock" genannt).

35

40

Das die Verknüpfung von Stabilisatorblock und Ankergruppenblock bewirkende Isocyanat ist ein Diisocyanat oder ein höher funktionelles Polyisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,5.

45

12

Die Diisocyanate können aromatisch oder aliphatisch sein, bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Tetramethylhexandiisocyanat, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan(isophorondiisocyanat) und 2,4- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, wobei Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat besonders bevorzugt sind.

Die höher funktionellen Polyisocyanate können ebenfalls aromatisch oder aliphatisch sein. Auch hier sind die aliphatischen Polyisocyanate bevorzugt, vor allem solche mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,7 bis 5, insbesondere etwa 3. Beispielsweise seien folgende Gruppen genannt:

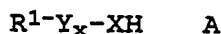
1. Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei diesen Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Triisocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.
2. Urettdioniisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, die sich vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat ableiten. Bei Urettdioniisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.
3. Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.
4. Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an

13

Isophorondiisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkoholen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

- 5
- 10
5. Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.
6. Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Bei der den Stabilisatorblock bildenden polymeren Verbindung handelt es sich vorzugsweise um eine polymere Verbindung der allgemeinen Formel A



20 worin

R^1 für Wasserstoff,

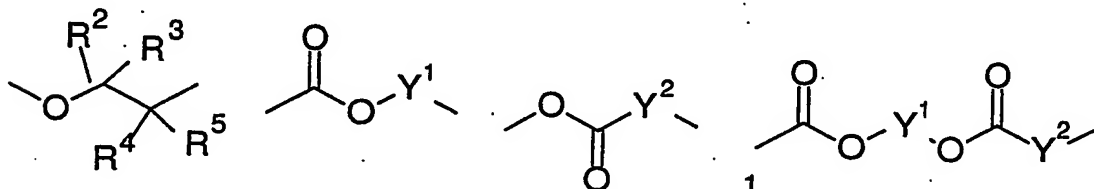
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- C_1-C_{28} -Alkyl, bevorzugt C_1-C_{10} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl und n-Decyl; bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
 - C_2-C_{28} -Alkenyl mit einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiert oder unsubstituiert, beispielsweise Vinyl, 1-Allyl, 3-Allyl, ω -Butenyl, ω -Pentenyl, ω -Hexenyl, ω -Decenyl, ω -Undecenyl, ω -Eicosenyl, 1-cis-Buta-1,3-dienyl oder 1-cis-Hexa-1,5-dienyl. Unter den substituierten C_2-C_{28} -Alkenylgruppen seien beispielhaft genannt: Isopropenyl, 1-Isoprenyl, α -Styryl, β -Styryl, 1-cis-1,2-Phenylethenyl oder 1-trans-1,2-Phenylethenyl,
 - C_2-C_{28} -Alkynyl mit einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiert oder unsubstituiert und optional mit Doppelbindungen, beispielsweise Ethinyl, Propargyl, ω -Butinyl,

14

But-2-ynyl, ω -Pentynyl, Pent-2-ynyl, Pent-3-ynyl, 2-Methylpent-3-ynyl, ω -Hexynyl, ω -Decynyl, ω -Undecynyl, ω -Eicosynyl,

oder den Rest eines Polymerisationsinitiators oder eines Kettenreglers steht,

Y für gleiche oder verschiedene einpolymerisierte Einheiten von Monomeren, ausgewählt unter α, β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, gegebenenfalls mit Hydroxy, C₁-C₆-Alkoxy, Polyalkylenoxy oder Halogen ein- oder mehrfach substituierten C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl- oder C₇-C₂₀-Aralkylestern, Amiden, Nitrilen oder Anhydriden von α, β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, Vinyl- oder Allylestern aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, Vinyl- oder Allylethern, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren oder Sulfonsäurederivaten, gegebenenfalls halogenierten ethylenisch ungesättigten aliphatischen C₂-C₂₀-Kohlenwasserstoffen, aromatischen ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder zu Polyphosphacenen polymerisierbaren Verbindungen, oder für



steht, wobei

R² bis R⁵ unabhängig voneinander für

Wasserstoff,

C₁-C₆-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

C₆-C₂₀-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,

15

-CH₂-Cl oder -CH₂-OH stehen,

und Y¹, Y² unabhängig voneinander für eine C₂-C₂₀-Alkylen-,
C₆-C₁₄-Arylen wie beispielsweise p-Phenylen oder m-Phenylen
oder Aralkylengruppe stehen,

x für eine ganze Zahl zwischen 0 und 10000 steht, wobei x
vorzugsweise größer oder gleich 2, insbesondere größer oder
gleich 3 und besonders bevorzugt 30 bis 1000 ist, und

X für COO, O, S oder NR⁶ steht, worin R⁶ für H oder eine
C₁-C₆-Alkylgruppe steht, die wie oben stehend definiert ist.

Bevorzugt werden zum Aufbau der polymeren Verbindung A ein oder
mehrere C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylate eingesetzt. Besonders bevorzugt
werden ein oder mehrere C₁-C₄-Alkylmethacrylate, insbesondere
Methylmethacrylat und/oder Butylmethacrylat, polymerisiert. Bei
der isocyanatreaktiven Gruppe XH handelt es sich vorzugsweise um
eine Hydroxylgruppe, die mit Hilfe von Initiatoren, die beim Zer-
fall ein Hydroxyradikal liefern, und/oder mit Hilfe von Ketten-
reglern, die eine Hydroxylgruppe enthalten, terminal in das Poly-
acrylat eingeführt werden kann.

Ganz besonders bevorzugt als polymere Verbindung A sind Mono- (in
der Regel C₁-C₁₈-, bevorzugt C₁-C₄-)alkylether von Poly- (ins-
besondere C₂-C₄-)alkylenglykolen, die z.B. durch Umsetzung eines
Alkanols mit Alkenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylen-
oxid oder Epichlorhydrin erhalten werden können. Besonders geei-
gnet sind mit 5 bis 10000, vorzugsweise 5 bis 80 mol Ethylenoxid
und/oder Propylenoxid alkoxylierte C₁-C₁₈- (insbesondere
C₁-C₄-)Alkanole, wobei Polyethylenglykolmonomethylether ganz
besonders geeignet sind.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Stabilisatorblocks be-
trägt vorzugsweise etwa 250 bis 100000, insbesondere etwa 500 bis
7000.

Eine zum Aufbau des Dispergiermittels A geeignete Ausführungsform
des Ankergruppenblocks basiert auf Homo- oder Copolymerisaten
eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der N-Vinylamide, N-
Vinylactame und vinyl- oder allylsubstituierten stickstoffhalti-
gen Heterocyclen. Beispiele für besonders geeignete Monomere sind
N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyridin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-
imidazol und N-Vinylformamid, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt
ist. Vorzugsweise weist das Homo- oder Copolymer einen K-Wert von
10 bis 100, insbesondere 10 bis 30, auf. Die Terminierung durch
eine Hydroxylgruppe als isocyanatreaktive Gruppe kann durch

16

Durchführung der Polymerisation in Wasser oder einem niederen Alkohol wie Isopropanol oder durch Polymerisation in Gegenwart eines entsprechenden Kettenreglers und/oder Initiators erreicht werden.

5

Insbesondere dann, wenn die Bindemittelhärtung mittels UV-Strahlung erfolgt, empfiehlt es sich, das Bindemittel zusammen mit einem Photoinitiator, welcher die Polymerisation in Gang setzt, in die Kavitäten, Löcher oder Risse des Leders einzubringen.

10

Geeignete Photoinitiatoren für radikalische Photopolymerisationen sind z.B. Benzophenon und Benzophenonderivate wie beispielsweise 4-Phenylbenzophenon oder 4-Chlorbenzophenon, Acetophenonderivate wie beispielsweise 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und

- 15 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, Benzoin und Benzoinether wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoine-ther, Benzilketale wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Acylphosphinoxide wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und
20 Bisacylphosphinoxide.

Für kationische Photopolymerisationen geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise

- 25 - Aryldiazoniumsalze wie beispielsweise 4-Methoxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat, Benzoldiazoniumtetrafluoroborat und Toluoldiazoniumtetrafluoroarsenat;
- Aryliodoniumsalze wie Diphenyliodoniumhexafluoroarsenat;
- 30 - Arylsulfoniumsalze wie Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Benzol- und Toluolsulfoniumhexafluorophosphat und Bis[4-diphenylsulfonio-phenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat;
- 35 - Disulfone wie Diphenyldisulfon und Phenyl-4-tolyldisulfon;
- Diazodisulfone;
- Imidotriflate;
- 40 - Benzointosylate;
- Isochinoliniumsalze wie N-Ethoxyisochinoliniumhexafluorophosphat;

45

17

- Phenylpyridiniumsalze wie N-Ethoxy-4-phenylpyridiniumhexafluorophosphat;
- Picoliniumsalze wie N-Ethoxy-2-picoliniumhexafluorophosphat;
- 5 - Ferroceniumsalze und Titanocene.

Wenn die Anwesenheit eines Photoinitiators erforderlich ist, so wird er in der Regel in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt.

- Eine anschließende Härtung des Bindemittels kann beim Einsatz strahlungshärtbarer Bindemittel in an sich bekannter Weise mit Hilfe energiereicher Strahlung erfolgen. Dazu bestrahlt man das
- 15 Leder entweder unter Inertgasatmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff, mit Elektronen (Elektronenstrahlhärtung) oder mit energiereicher elektromagnetischer Strahlung, bevorzugt im Wellenlängenbereich von 220 bis 450 nm. Die gewählten Lichtintensitäten sind dabei an die Härtungsgeschwindigkeit anzupassen, um einen Abbau des Farbmittels zu vermeiden. Bei einer Lampenleistung von 210 bis 240 W/cm kann die Härtungsgeschwindigkeit je nach Art und Konzentration des Photoinitiators bis zu 100 m/min betragen.
- 25 Bei den thermisch härtbaren Bindemitteln erfolgt die Vernetzung in der Regel über Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen. Derartige Bindemittel sind ebenfalls als solche bekannt und beispielsweise in "Glasurit-Handbuch Lacke und Farben" der BASF Farben und Fasern AG, Vincentz Verlag Hannover, 1984, und in
- 30 "Lackharze - Chemie, Eigenschaften, Anwendungen", Karl-Hanser-Verlag, München/Wien, 1996 beschrieben.

Besonders geeignet sind beispielsweise durch Polykondensation vernetzende Bindemittel auf Basis von Methylolethergruppenhaltigen

35 Acrylaten.

Als bevorzugte Systeme seien dabei Mischungen von

- 1 bis 10 Gew.-% N-Methylolether(meth)acrylamid oder deren
- 40 C₁-C₄-Alkylethern und gewünschtenfalls Halogenhydringruppen enthaltenden Monomeren wie 2-Hydroxy-3-chlorpropylenacrylat und

- 90 bis 99 Gew.-% Comonomeren, z.B. aus der Gruppe Butadien, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylnitril, (Meth)Acrylsäure- und Vinylester mit bis zu 12 C-Atomen, Vinylchlorid und N-Vinylpyrrolidon

5

genannt, wie sie beispielsweise in der DE-A 16 19 656 beschrieben sind.

Unter Einwirkung von Säuren bzw. unter Wärmeeinfluss von Protonen
10 abspaltenden Verbindungen wie Ammoniumphosphaten bewirken die methyloolgruppenhaltigen Acrylsäurederivate zusätzliche Vernetzung.

Beispiele für lufttrocknende Bindemittel, bei denen aliphatische Doppelbindungen durch Einwirkung von Luftsauerstoff oxidativ ver-
15 netzt werden, sind trocknende Öle wie Leinöl, Holzöl und Safloröl (Färberdistelöl).

Als weitere Beispiele für geeignete thermisch härtbare Bindemittel seien auf Polyurethanprepolymeren basierende Bindemittel
20 genannt.

Die Bindemittel enthalten vorzugsweise einen oder mehrere Zusätze, beispielsweise Lederfarbstoffe wie z.B. die Luganil®-Marken. Weitere mögliche Zusätze sind Casein, im Handel als Säureca-
25 sein und Labcasein, Collagenhydrolysate, oder expandierbare Polymere beispielsweise vom Typ der Microspheres, insbesondere die Expand®-Marken.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung
30 beträgt der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln in diesen Dispersionen bzw. Emulsionen mindestens 10 bis 60 Gew.-%. Üblicherweise wird mindestens so viel Bindemittel eingesetzt, berechnet auf den Feststoffgehalt an polymerisierbarer Verbindung, dass man die Risse, Löcher und Kavitäten exakt füllt.

35

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nimmt man eine Entwicklung durch Einwirkung von IR- oder Mikrowellenstrahlung oder von energiereicher elektromagnetischer Strahlung vor.

40

Man kann das oder die Bindemittel selektiv in die in Schritt (d) berechneten Kavitäten einfüllen. Dazu bringt man einen Düsenkopf auf derselben oder einer weiteren beweglichen Einheit, bevorzugt einem Schlitten an und steuert bewegliche Einheit und Düsenkopf
45 mit Hilfe eines weiteren Programms, das die Daten aus Schritt (d) übernimmt. Der Schlitten und der Düsenkopf können gesteuert werden durch ein Programm, das aus der Ink-Jet-Technologie bekannt

ist. Andere Programme, die zur Steuerung von Düsenköpfen bekannt und für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, sind von Industrierobotern und aus der Kombinatorischen Chemie bekannt und kommerziell erhältlich.

5

Der Düsenkopf wird beispielsweise durch Schläuche oder durch automatisch gesteuerte Pipetten mit einem Vorratsbehälter verbunden, in dem sich das oder die Bindemittel befinden, das oder die beispielsweise mit einer automatisch gesteuerten Pumpe zum Düsenkopf gefördert werden. Am Düsenkopf befinden sich beispielsweise Spritzen.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform des Schrittes (e) besteht darin, dass man die Dispersion des oder der Bindemittel großflächig auf das Leder aufträgt, beispielsweise durch ein sogenanntes Roll-Coating, und auf den Schlitten eine Quelle für aktinische Strahlung montiert, beispielsweise einen Laser. Die Quelle für aktinische Strahlung wird nun mit Hilfe des oben genannten Programms automatisch über das Leder gefahren und bewirkt an Stellen der Rohhautschäden die Aushärtung des oder der Bindemittel. Die nicht ausgehärteten Anteile werden anschließend entfernt, beispielsweise durch Abspülen mit Wasser.

Man kann das oder die Bindemittel mit Hilfe der als solche aus dem Stand der Technik im Prinzip bekannten Methoden Airbrush-Technologie, Airless-Technologie, High volume low pressure Technik, Heißklebe-Technik, Rollcoater-Auftragetechnik oder Gießtechnik auftragen. Die Methoden als solche werden beispielsweise in Bibliothek der Leders, Herausgeber H. Herfeld, Band 6, "Lederzurichtung - Oberflächenbehandlung des Leders", Band 7, "Rationalisierung der Lederherstellung durch Mechanisierung und Automatisierung - Gerbereimaschinen" behandelt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man den Schritt (e) so aus, dass man das oder die Bindemittel in Form eines festen Pulvers oder einer festen Folie auf das Leder aufträgt und anschließend durch Computer-gesteuertes Einwirken von aktinischer Strahlung oder Hitzen selektiv an der Stelle der Rohhautschäden aushärtet. Das Aufbringen von pulverförmigen Bindemitteln erfolgt vorzugsweise durch Methoden, die aus dem Pulverspritzguss bekannt sind.

Nicht ausgehärtetes Bindemittel kann man auch in dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung abwaschen oder absaugen; im Falle der Verwendung einer Folie entfernt man die Folie durch einfaches Abziehen.

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, die von Rohhautschäden mit groben Fehlern ausgeht, das sind im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Fehler, die insgesamt mehr als 10 % der Lederoberfläche ausmachen, bestimmt in (c) und (d), fügt man dem Bindemittel Verdicker zu und stucziert das verdickte Bindemittel automatisiert mit gegenüber dem Schritt (e) verringerter Auflösung. Durch die Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Verbrauch an Spachtelmasse deutlich geringer als bei herkömmlichem Stuccieren; außerdem ist der Anteil an natürlichem Narben höher. Durch wahlweise anschließendes Polieren oder Behandeln des Leders nach dem Airbrush-Verfahren wird ein Leder erhalten, das trotz grober Rohhautschäden einen großen Anteil bis zu 90% an natürlichem Narben aufweist.

15 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung prägt oder port man das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Leder oder trägt eine Deckfarbe auf.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bestimmt man in Schritt (b) zusätzlich die Farbe des vorbereiteten Leders und wertet sie farbmétrisch durch ein Computerprogramm aus. Diese Ausführungsform kann dadurch erweitert werden, dass man im Schritt (e) zusätzlich eine berechnete Menge an Lederfarbstoff und/oder Lederpigment dem Bindemittel zusetzt und die Farbfehler automatisiert korrigiert.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, enthaltend eine oder mehrere Sensoreinheiten, eine bewegliche Einheit, auf der die Sensoreinheit bzw. die Sensoreinheiten montiert sind, optional eine oder mehrere Lichtquellen oder Strahlungsquellen, wobei die Sensoreinheit bzw. Sensoreinheiten, die bewegliche Einheit bzw. beweglichen Einheiten sowie die optional vorhandenen Lichtquelle oder Lichtquellen mit einem Computer verbunden sind, der die Bestandteile der Vorrichtung steuert. Die Vorrichtung kann ergänzt werden durch eine Fräse, die ebenfalls mit dem Computer verbunden ist. Die Vorrichtung kann weiterhin ergänzt werden durch einen Düsenkopf, der auf derselben oder einer weiteren beweglichen Einheit montiert ist, wobei die weitere bewegliche Einheit mit dem Computer und der Düsenkopf mit dem Computer und einem Vorrat an Bindemittel verbunden ist, wobei der Computer den Düsenkopf sowie die optional vorhandene weitere bewegliche Einheit steuert. Der Vorrat an Bindemittel kann sich beispielsweise in einer Flasche befinden und beispielsweise mit Hilfe einer Pumpe dosiert zum Düsenkopf gefördert werden. Die vorstehend be-

21

schriebene Vorrichtung ist besonders geeignet zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind flächig ausgestaltete Materialien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

Ein weiterer Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Leder mit natürlichem Narben, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind. Unter Leder mit natürlichem Narben werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Leder verstanden, bei denen der natürliche Narben zu mehr als 90 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, bevorzugt zu mehr als 95 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mehr als 98 Gew.-% erhalten ist, das heißt, die Verluste durch Abschleifen betragen maximal 10 Gew.-%, bevorzugt maximal 5 Gew.-% und besonders bevorzugt maximal 2 Gew.-%, insbesondere aber 0 bis 0,05 Gew.-%. Außerdem betragen die Zusätze an Bindermischungen maximal 10 Gew.-%, bevorzugt maximal 8 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 5 Gew.-%, insbesondere aber 0 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht ist.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Beispiel 1

25

Ein 13 mm x 22 mm großes Lederstück (Rindsleder süddeutscher Rinder, Wassergehalt: 35 Gew.-%) wurde nach dem Gerben und Abwelken auf einem Vakuumtisch, wie er in DE-A 198 22 224 beschrieben ist, fixiert. Eine CCD-Kamera wurde auf einem Schlitten montiert, der mit einem Computer verbunden war. Das Leder wurde mittels topografischer 3D-Messtechnik vermessen, und durch Auswertung mit Hilfe eines Computers (Programm OptoCAT) wurde das in Abbildung 1 gezeigte Bild der Oberfläche berechnet.

Man fand zwei Fehlerstellen mit einer Tiefe von 150 µm bzw. 200 µm, berechnet gegenüber der Ausgleichsebene. Die charakteristischen Größen für Fehler 1 betragen: Radius $r_1 = 0,15$ mm, Fläche $F_1 = 0,07$ mm², Volumen $V_1 = 0,007$ mm³; die charakteristischen Größen für Fehler 2 betragen: Radius $r_2 = 0,2$ mm; $F_2 = 0,13$ mm²; Volumen $V_2 = 0,017$ mm³; zur Berechnung der Volumina wurde jeweils von halbkugelförmigen Fehlern ausgegangen.

Das Programm stufte das Leder in der vorliegenden Form als zur Herstellung von Qualitätsschuhen prinzipiell ungeeignet ein.

45

22

Die Volumendaten mit den entsprechenden x,y-Positionsdaten wurden mittels Computer an die Steuerereinheit des Schlittens übertragen und mit Hilfe eines Düsenkopfes, der auf dem Schlitten befestigt und mit dem oben genannten Computer gesteuert wurde, 0,007 bzw.

- 5 0,017 mm³ einer Polyacrylatdispersion des Typs Corialgrund® IF als Bindemittel, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, an den betreffenden Stellen aufgetragen und thermisch ausgehärtet.

- 10 Nach dem Aushärten und einer Standardzurichtung für Schuhoberleder waren die Fehlerstellen visuell und haptisch nicht mehr zu erkennen. Das Leder war nun zur Herstellung von Qualitätsschuhen prinzipiell geeignet.

15 Beispiel 2

Ein weiteres Lederstück 13 mm x 22 mm wurde vermessen. Man fand zwei Fehlerstellen mit einer Tiefe von 160 µm bzw. 250 µm, berechnet gegenüber der Ausgleichsebene. Die charakteristischen Größen

- 20 für Fehler 1 betrugen: Radius $r_1 = 0,10$ mm, Fläche $F_1 = 0,03$ mm², Volumen $V_1 = 0,002$ mm³; die charakteristischen Größen für Fehler 2 betrugen: Radius $r_2 = 0,25$ mm; $F_2 = 0,20$ mm²; Volumen $V_2 = 0,033$ mm³; zur Berechnung der Volumina wurde jeweils von halbkugelförmigen Fehlern ausgegangen.

25

Das Programm stufte das Leder in der vorliegenden Form als zur Herstellung von Qualitätsschuhen prinzipiell ungeeignet ein.

Die Volumendaten mit den entsprechenden x,y-Positionsdaten wurden

30 mittels Computer an die Steuerereinheit des Schlittens übertragen und mit Hilfe eines Düsenkopfes, der auf dem Schlitten befestigt und mit dem oben genannten Computer gesteuert wurde, 0,002 bzw.

0,033 mm³ einer Bindermischung an den betreffenden Stellen aufgetragen und thermisch ausgehärtet. Die Bindermischung war gemischt

- 35 aus den folgenden Komponenten:

100 Gew.-Teile des Pigments Lepton Colours® N,

100 Gew.-Teile des Füllungsmittels Lepton Filler CEN,

50 Gew.-Teile des Casein-Mattierungsmittels Luron Matting;

- 40 100 Gew.-Teile des Polyacrylat-Bindemittels Corila® Binder DN;

175 Gew.-Teile Astracin® Finish PUM

125 Gew.-Teile Astacin® Finish PFM (zwei Bindemittel auf Polyurethanbasis)

6 Gew.-Teile Astacin® Härter CN (Härter auf Basis von Isocyanat).

45

23

Die oberen vier Komponenten sind kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, die anderen drei Komponenten bei Elastogran GmbH.

- 5 Nach dem Aushärten waren die Fehlerstellen visuell und haptisch nicht mehr zu erkennen.

Das Leder war nun zur Herstellung von Qualitätsschuhen prinzipiell geeignet.

10

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur automatisierten Oberflächenkontrolle und Oberflächenkorrektur

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein automatisiertes Verfahren zur Oberflächenkontrolle und Oberflächenkorrektur von flächig ausgestalteten Materialien, beispielsweise von Leder. Speziell
10 betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Klassifizierung von Oberflächen von flächig ausgestalteten Materialien, umfassend die folgenden Schritte:

- (a) Vorbereiten eines Materials,
15
- (b) opto-elektronische Erfassung der Oberfläche des Materials,
- (c) Bestimmen der Anzahl der Fehler,
- 20 (d) Bestimmen der Volumen der Fehler,

und anschließendes automatisches Klassifizieren der flächig ausgestalteten Materialien nach Zahl und Volumen der Fehler.

25

30

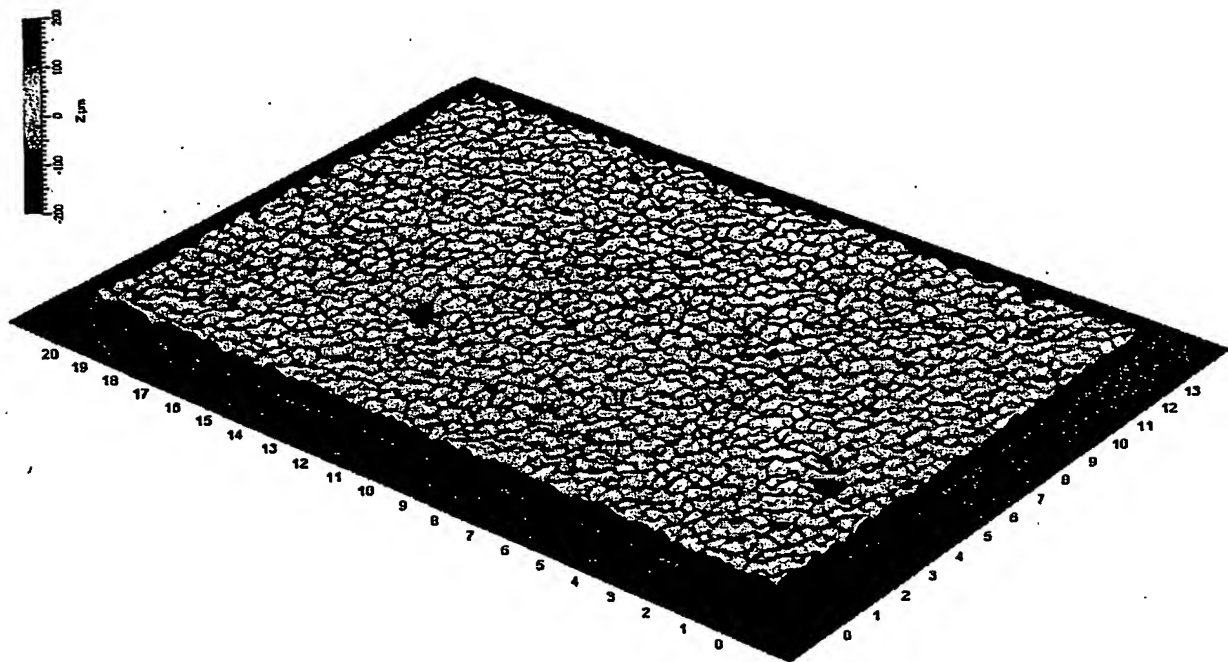
35

40

45

Abbildung 1:

Dreidimensionale Ablichtung des Leders aus Beispiel 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.